## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-203079 (P2001-203079A)

(43)公開日 平成13年7月27日(2001.7.27)

(51) Int.Cl.7		F I H 0 5 B 33/10 33/12 33/14		•	テーマコード(参考) 3 K 0 0 7		
H05B 33/10							
33/13				В А			
33/14	4						
		審査請求	未請求	請求項の数8	OL	(全 7 頁)	
(21)出願番号	特顧2000-8617(P2000-8617)	(71)出顧人	000003159 東レ株式会社				
(22) 出顧日	平成12年1月18日(2000.1.18)		東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号				
		(72)発明者 藤森 茂雄					
				大津市園山1丁目	31番1	号 東レ株	
		(72)発明者	池田 声	史			
	·			大津市関山1丁E 被賀事業場内	11番1	身 東レ株	
	•	(72)発明者	岡 哲語	推			
				大津市園山1丁E 被賀事業場内	11番1	号 東レ株	
		Fターム(参	(参考) 3K007 AB00 AB04 BA06 CA01 CB01				
				DA00 DB03 E	<b>BOO</b> FA00	) FA01	

## (54) 【発明の名称】 有機電界発光装置の製造方法

## (57)【要約】

【課題】有機電界発光装置の製造方法において、繰り返し多数回の発光層および第二電極のパターニングに用いたため、材料の堆積物が蓄積し、設計通りのパターニングに支障の生じたシャドーマスクを容易に再生させ、再使用する。

【解決手段】基板上に形成された第一電極と、第一電極上に形成された少なくとも有機化合物からなる発光層を含む薄膜層と、薄膜層上に形成された第二電極とを含む有機電界発光装置の製造方法であって、シャドーマスクを有機電界発光装置の製造に使用し、使用したシャドーマスクを洗浄した後、有機電界発光装置の製造に再使用することを特徴とする有機電界発光装置の製造方法。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に形成された第一電極と、第一電極上に形成された少なくとも有機化合物からなる発光層を含む薄膜層と、薄膜層上に形成された第二電極とを含む有機電界発光装置の製造方法であって、シャドーマスクを有機電界発光装置の製造に使用し、使用したシャドーマスクを洗浄した後、有機電界発光装置の製造に再使用することを特徴とする有機電界発光装置の製造方法。

【請求項2】発光層のパターニングにシャドーマスクを 使用することを特徴とする請求項1記載の有機電界発光 装置の製造方法。

【請求項3】第二電極のパターニングにシャドーマスクを使用することを特徴とする請求項1記載の有機電界発光装置の製造方法。

【請求項4】シャドーマスクに付着した発光層材料を、 洗浄液に溶解させて除去すること特徴とする請求項2記 載の有機電界発光装置の製造方法。

【請求項5】洗浄液が有機溶剤を含むことを特徴とする 請求項4記載の有機電界発光装置の製造方法。

【請求項6】第二電極がアルミニウムを含むことを特徴 とする請求項3記載の有機電界発光装置の製造方法。

【請求項7】シャドーマスクに付着した第二電極材料を、洗浄液に溶解させて除去することを特徴とする請求項3記載の有機電界発光装置の製造方法。

【請求項8】洗浄液がアルカリ溶液であることを特徴とする請求項7記載の有機電界発光装置の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

## [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、インテリアなどの分野に利用可能な有機電界発光装置の製造方法に関する。

## [0002]

【従来の技術】有機電界発光装置は、陽極から注入される正孔と陰極から注入される電子とが両極に挟まれた有機発光層内で再結合することにより発光するものである。その代表的な構造は、基板上に形成された第一電極、少なくとも有機化合物からなる発光層を含む薄層および第二電極を積層したものであり、駆動により生じた発光は、装置の透明サイドから外部に取り出される。このような有機電界発光装置では、薄型、低電圧駆動下での高輝度発光や、発光層の有機化合物を選択することによる多色発光が可能であり、発光デバイスやディスプレイなどに応用される。

【0003】有機電界発光装置の製造方法において、第一電極、発光層や第二電極はパターニング形成することが必要であり、その作製方法が種々検討されてきた。微細なパターニングが要求される場合、代表的な手法としてフォトリソグラフィ法が用いられる。有機電界発光装置の第一電極の形成にはフォトリソグラフィ法が適用で

きるが、発光層や第二電極の形成においては、ウェットプロセスであることに伴う問題があり、適用困難なケースが多い。したがって、真空蒸着、スパッタリング、化学的気相成長法(CVD)などのドライプロセスが適用される。このようなプロセスで薄膜をパターニング形成する手段として、シャドーマスクを用いる方法が適用されることが多い。

【0005】発光層形成用シャドーマスクでは、使用を続けるに従って、マスク部分の蒸着源の側に有機化合物が堆積してくることが避けられない。このような堆積により、開口部が狭められること、実質的にマスク部分の厚みが増したことになり、斜め方向から飛来して蒸着される部分の蒸着量に差異が生じること、さらには、堆積した部分からのパーティクル発生による発光層の欠陥の発生や補強線の太りによる支障などの問題が生じてくる。

【0006】第二電極形成用シャドーマスクでは、電極材料が同様に堆積することにより前記の発光層形成と同じ様な問題が生じる。また、補強線を導入したシャドーマスクを使用する場合には、補強線の太りによる回り込み蒸着される材料の減少は電極の低抵抗化を妨げるという問題が付加される。

## [0007]

【発明が解決しようとする課題】発光層形成および第二電極形成に繰り返し用いたシャドーマスクは、精度の高いパターニングを保持するために何らかの手段を用いて再生させることが必要である。シャドーマスクの再生方法として、サンドブラストなどの方法が知られているが、繊細なパターンを有するものへの適用は不可能であり、より好ましい方法が求められている。

## [0008]

【課題を解決するための手段】本発明は、基板上に形成された第一電極と、第一電極上に形成された少なくとも有機化合物からなる発光層を含む薄膜層と、薄膜層上に形成された第二電極とを含む有機電界発光装置の製造方

法であって、シャドーマスクを有機電界発光装置の製造に使用し、使用したシャドーマスクを洗浄したのち、有機電界発光装置の製造に再使用することを特徴とする有機電界発光装置の製造方法である。

#### [0009]

【発明の実施の形態】本発明の構成をとることにより、シャドーマスクの開口部形状に変形などの異常を生じることなく設計通りのパターニングが可能なシャドーマスクを再生することができる。

【0010】本発明の有機電界発光装置は、基板上に第一電極、少なくとも有機化合物からなる発光層を含む薄膜層および第二電極を有するものである。

【0011】このような積層構造を有する有機電界発光 装置の製造方法は、概略次の通りであるが、これに限定 されるものではない。

【0012】酸化錫インジウム(ITO)などの透明電 極膜が形成されている透明基板にフォトリソグラフィ法 を適用して、一定の間隔をあけて配置された複数のスト ライプ状第一電極をパターニング形成する。ついで、少 なくとも有機化合物からなる発光層を含む薄膜層が、パ ターニングされた第一電極上に形成される。薄膜層は、 1) 正孔翰送層/発光層、2) 正孔翰送層/発光層/電 子輸送層、3)発光層/電子輸送層、そして4)以上の 組み合わせ物質を一層に混合した形態の発光層のいずれ であってもよい。これらのうちパターニング形成を必須 とするのは発光層である。フルカラーディスプレイの場 合には、赤(R)、緑(G)、青(B)3色の領域に発 光ピーク波長を有する3つの発光色に対応した発光材料 を用いて3種類の発光層を順次形成する。続いて、薄膜 層上には、第一電極と交差する配置で、一定の間隔をあ けて配置された複数のストライプ状の第二電極をパター ニング形成する。第二電極には、電子を効率よく注入で きる陰極としての機能が求められので、電極の安定性を 考慮して金属材料が多く用いられる。第二電極のパター ニング後、封止を行い、駆動回路を接続して有機電界発 光装置が得られる。

ど、必ずしも精細でないものにも適用することができる。勿論、形成されるディスプレイは、単純マトリクス型のものであっても、TFT等を用いたアクティブマトリクス型のものであっても、同様に対象とすることができる。

【0014】発光層のパターニングに用いられるシャドーマスクの一例を図1に示したが、これに限定されるものではない。マスク部分31に発光層パターンに対応した形状の開口部32が設けられており、開口部形状の変形を防止するために開口部を横切るようにしてマスク部分と同一面内に形成された補強線33が存在する。さらに、このシャドーマスクは取り扱いを容易にするためフレーム34に固定されている。

【0015】第二電極のパターニングに用いられるシャドーマスクの一例を図2および図3に示したが、これに限定されるものではない。マスク部分31に第二電極パターンに対応した形状の開口部32が設けられており、開口部形状の変形を防止するために開口部を横切るようにして形成された補強線33が存在する。図示した例の補強線は正六角形構造からなるメッシュ状である。また、マスク部分の一方の面35と補強線との間には隙間36が存在する。シャドーマスクは外形が等しいフレーム34に固定されている。

【0016】シャドーマスクは、ステンレス鋼、銅合 金、鉄ニッケル合金、アルミニウム合金などの金属系材 料、各種樹脂材料を用いて作製されるが、特に限定され るものではない。パターンが精細であるため強度が十分 でなく、有機電界発光装置の基板との密着性を磁力によ って向上させる必要がある場合には、シャドーマスク材 料として磁性材料を用いてもよい。好適な例としては、 純鉄、炭素鋼、W鋼、Cェ鋼、Co鋼、KS鋼などの焼 入硬化磁石材料、MK鋼、AInico鋼,NKS鋼、 Cunico鋼などの析出硬化磁石材料、OPフェライ ト、Baフェライトなどの焼結磁石材料、ならびにSm - Co系やNd-Fe-B合金(パーマロイ)などの金 属磁心材料、MnーZn系、NiーZn系、CuーZn 系などのフェライト磁心材料、カーポニル鉄、Moパー マロイ、センダストなどの微粉末を結合剤とともに圧縮 成型させた圧粉磁心材料が挙げられる。これらの磁性材 料を薄い板状に成型したものからマスクを作製すること が望ましいが、ゴムや樹脂に磁性材料の粉末を混入して フィルム状に成型したものを用いることもできる。

【0017】発光層用シャドーマスクではマスク部分と補強線は同一材料で同時に作製することができるが、第二電極用シャドーマスクにおいては、補強線の材料とマスク材料とは同一であってもよいし、異なっていても好い。微細加工を容易にするためには、ノボラック系、アクリル系、ポリイミド系などの感光性樹脂を利用することもできるが、必要に応じて選べばよく、特に限定されない。

【〇〇18】第二電極用シャドーマスクの作製法は特に 限定されないが、マスク部分と補強線とをそれぞれ別々 に形成し、マスク部分の一方の面に補強線を接続する方 法が工程的に容易である。補強線がメッシュ構造である 場合には、マスク部分と補強線とを重ね合わせて一度に 接続することができる。この場合、マスク部分と補強線 とを接続する方法としては接着剤や粘着剤を利用した り、圧着や溶接、樹脂材料の場合には加熱圧着や融着な どもできるが、両者のうち少なくとも一方が金属系材料 のように導電性を持つ場合には、加工精度の点から電着 現象を利用することが好ましい。つまり、マスク部分と 補強線とを接触させた状態で電解液中に浸し、通電によ って接触部分に電着物を析出させることで両者を接続す るものである。一般的に電着物にはニッケルに代表され る金属材料が選ばれるが、ポリアニリンなどの有機材料 を利用することも可能である。

【0019】シャドーマスクの開口部の形成方法としては、エッチング法や機械的研磨、サンドブラスト法、焼結法、レーザー加工法、感光性樹脂の利用などが挙げられるが、微細なパターン加工精度に優れ、マスク部分を比較的容易に厚く形成できる電鋳法を用いることが好ましい。補強線の形成方法についても同様のことが言えるが、形成方法は特に限定されるものではなく、必要に応じて最適な方法を選べばよい。

【0020】これらのシャドーマスクを使用して発光層材料および第二電極材料を繰り返し蒸着することで、マスク部分の蒸着源の側にこれらの材料が堆積してきて、設計通りの発光層や第二電極のパターニングができなくなるという問題が生じる。

【0021】いずれの場合においても、繰り返し使用の 回数が多数になることにより、堆積物の蓄積の厚みが増 し、それが開口部の形状の変化となり、蒸着源から斜め 方向から飛来する材料の蒸着量に影響を与えるようにな る。したがって、発光層の場合には、その形状、サイズ が変るので表示品質の一定性が損なわれるなどの影響を 受ける。堆積した発光層材料からのパーティクルの飛来 もあり、発光層に欠陥を生じることもある。また、第二 電極の場合にも、同様の変化が生じる。第二電極のパタ ーニングでは、補強線の存在する部分の下部にも回り込 み蒸着させることが必要であり、補強線の太りはその蒸 着量に変動を与えることになるので、電極の抵抗値の変 動が生じるなどの影響を受け、駆動特性が変化する。こ のような有機電界発光装置の品質変動を回避するため、 それぞれの使用回数に応じて、シャドーマスクに堆積し た発光層材料や第二電極材料を取り除くことが必要であ る。

【0022】本発明は、この処理を洗浄液で行うことを 特徴としている。すなわち、精細なマスク部分を有する シャドーマスクに機械的振動や衝撃を与えることなく、 静置した状態で堆積した材料を溶解除去することが好ま しい。

【0023】本発明の発光層は有機化合物を用いるものであり、発光層用シャドーマスクの洗浄には有機溶剤が好ましい。発光層の材料としては、R、G、Bそれぞれにおいて種々の有機化合物が開発されており、それらから選択して使用されているが、それらの化合物に適合したケトン系溶剤、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤などの有機溶剤を選んで適用することができる。多くの場合、有機溶剤に発光層材料が堆積したシャドーマスクを短時間、例えば数分程度以下、浸漬することで洗浄の目的を達成することが可能である。この場合、溶液に超音波振動を与えたり撹拌したりしてもよい。

【0024】第二電極には主として金属系材料が使用されるが、本発明では、アルミニウムを用いることが好ましい。アルミニウムが付着した第二電極用シャドーマスクを処理する場合にも、洗浄液に溶解させて除去する方法が好ましい。アルミニウムを溶解除去するには、酸やアルカリ溶液を用いることができるが、マスク部分の形成材料への影響を考慮すると、アルカリ溶液を用いることが好ましい。アルカリ溶液として市販されている有機アルカリ系のものも使用可能である。この場合にも、溶液に超音波振動を与えたり撹拌することができる。

【0025】すなわち、本発明により、発光層パターニングに多数回用いたシャドーマスクは、有機溶剤を用いて洗浄し、第二電極パターニングに多数回用いたシャドーマスクは、アルカリ溶液を用いて洗浄することにより、シャドーマスクに堆積された有機化合物やアルミニウムが溶解除去されるので、元のシャドーマスクの品位を回復することができ、発光層および第二電極のパターニングを精度よく設計通りに実施することを継続することができる。

[0026]

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。 【0027】参考例 1 (有機電界発光装置の製造)  $1TOガラス基板(ジオマテック(株)製)を <math>120\times100$  nmの大きさに切断した。この基板上にフォトレジストを塗布し、露光・現像を行って 1TO 腹を長さ 9 0 mm、幅  $70\mu$  mのストライプ状にパターニングした。このストライプ状第一電極は  $100\mu$  mピッチで 8 16 本配置されている。

【0028】次に、ポジ型フォトレジスト(東京応化工業(株)製、OFPR-800)をスピンコート法により第一電極を形成した基板上に厚さ3μmになるように塗布した。この塗布膜にフォトマスクを介してパターン路光し、現像してフォトレジストのパターニングを行い、現像後に160℃でキュアした。このパターニングに用いたフォトマスクには、幅65μm、長さ235μ

mの絶縁層開口部が幅方向には  $100\mu$ mピッチで 816 6個、長さ方向には  $300\mu$ mピッチで 200 個配置されている。

【0030】発光層パターニング用として、マスク部分と補強線とが同一平面内に形成されたシャドーマスクを用いた。シャドーマスクの外形は $120\times84$ mm、マスク部分の厚さは $25\mu$ mであり、長さ64mm、幅 $100\mu$ mのストライプ状開口部がピッチ $300\mu$ mで272本配置されている。各ストライプ状開口部には、開口部と直交する幅 $20\mu$ m、厚さ $25\mu$ mの補強線が1.8mm間隔に形成されている。シャドーマスクは外形が等しい幅4mmのステンレス鋼製フレームに固定されている。

【0031】発光層用シャドーマスクを基板前方に配置して両者を密着させ、基板後方にはフェライト系板磁石(日立金属(株)製、YBM-1B)を配置した。この際、ストライプ状第一電極2がシャドーマスクのストライプ状開口部の中心に位置し、補強線が絶縁層上に位置し、かつ補強線と絶縁層が接触するように配置される。この状態で0.3重量%の1,3,5,7,8ーペンタメチルー4,4ージフロロー4ーボラー3a,4aージアザーsーインダセン(PM546)をドーピングしたAlq3を21nm蒸着し、緑色発光層をパターニングした。

【0032】次に、シャドーマスクを1ピッチ分ずらした位置の第一電極パターンに位置合わせして、1重量%の4ー(ジシアノメチレン)ー2ーメチルー6ー(ジュロリジルスチリル)ピラン(DCJT)をドーピングしたAlq $_3$ を15nm蒸着して、赤色発光層をパターニングした。

【0033】さらにシャドーマスクを1ピッチ分ずらした位置の第一電極パターンに位置合わせし、4,4'ービス(2,2'ージフェニルビニル)ジフェニル(DPVBi)を20nm蒸着して、青色発光層をパターニングした。緑色、赤色、青色それぞれの発光層は、ストライプ状第一電極の3本ごとに配置され、第一電極の露出部分を完全に覆っている。

【0034】次に、パソクプロイン(フェナントロリン誘導体)を45nm基板全面に蒸着して電子輸送層を形成した。その後、薄膜層をリチウム蒸気に曝してドーピング(膜厚換算で0.5nm)した。

【0035】第二電極パターニング用として、マスク部分の一方の面と補強線との間に隙間が存在する構造のシャドーマスクを用いた。シャドーマスクの外形は120

 $\times$  84 mm、マスク部分の厚さは100  $\mu$  mであり、長さ85 mm、幅250  $\mu$  mのストライプ状開口部がピッチ300  $\mu$  mで200本配置されている。マスク部分の上には、幅40  $\mu$  m、厚さ35  $\mu$  m、対向する二辺の間隔が200  $\mu$  mの正六角形構造からなるメッシュ状の補強線が形成されている。隙間の高さはマスク部分の厚さと等しく100  $\mu$  mである。シャドーマスクは外形が等しい幅4 mmのステンレス鋼製フレームに固定されている。

【0036】第二電極は、抵抗線加熱方式による真空蒸 着法によって形成した。なお、蒸着時の真空度は3×1 0 → Pa以下であり、蒸着中は2つの蒸着源に対して基 板を回転させた。発光層のパターニングと同様に、第二 電極用シャドーマスクを基板前方に配置して両者を密着 させ、基板後方には板磁石を配置した。この際、絶縁層 がマスク部分に一致するように両者を配置する。この状 態でアルミニウムを400nmの厚さに蒸着して、第二 電極をパターニングした。

【0037】第二電極のパターニングを終了した基板を蒸着機から取り出し、ロータリーポンプによる減圧雰囲気下で20分間保持した後、露点−100℃以下のアルゴン雰囲気下に移した。この低湿雰囲気下で、基板と封止板とを硬化性エポキシ樹脂を用いて貼り合わせて封止した。

【0038】このようにして、ピッチ100μm、本数816本のITO膜からなるストライプ状第一電極上に、パターニングされた緑色発光層、赤色発光層および青色発光層が形成され、第一電極と直交するようにピッチ300μmのストライプ状第二電極が200本配置された単純マトリクス型カラー有機電界発光装置を作製した。

## 【0039】実施例1

参考例1の有機電界発光装置の製造において、発光層パターニング用シャドーマスクは、R、G、Bそれぞれの発光層の形成に共通に用いた。有機電界発光装置30個の作製(発光層材料の蒸着回数90回)に用いた後のシャドーマスクを、アセトンに浸漬した。超音波を付加して1分間処理した後、乾燥させた。

【0040】堆積していた有機化合物はほぼ完全に除去され、シャドーマスクのマスク部分の変形などの損傷は見出せなかった。この洗浄済みシャドーマスクを用いて、さらに有機電界発光装置の製造を続けても、発光層のパターニングが設計通りに行われることを確認した。【0041】実施例2

実施例1と同様に、有機電界発光装置30個の作製に用いた発光層パターニング用シャドーマスクをジクロロメタンに浸漬した後に乾燥させた。

【0042】堆積していた有機化合物はほぼ完全に除去され、シャドーマスクのマスク部分の変形などの損傷は 見出せなかった。この洗浄済みシャドーマスクを用い て、さらに有機電界発光装置の製造を続けても、発光層のパターニングが設計通りに行われることを確認した。 【0043】実施例3

実施例1と同様に、有機電界発光装置30個の作製に用いた発光層パターニング用シャドーマスクをイソプロピルアルコールに浸漬し、超音波を付加して5分間処理した後、乾燥させた。

【0044】堆積していた有機化合物の大部分は除去され、シャドーマスクのマスク部分の変形などの損傷は見出せなかった。この洗浄済みシャドーマスクを用いて、さらに有機電界発光装置の製造を続けても、発光層のパターニングが設計通りに行われることを確認した。

## 【0045】実施例4

参考例1の有機電界発光装置の製造において、同一の第二電極パターニング用シャドーマスクを用いて20回の第二電極のパターニングを行った後、シャドーマスクを0.5規定の苛性ソーダ水溶液に浸漬した。溶液はゆっくり撹拌した。1分間処理した後、水洗して乾燥させた。堆積していたアルミニウムはほぼ完全に除去され、シャドーマスクのマスク部分の変形などの損傷はなく、この洗浄済みシャドーマスクを用いて、さらに有機電界発光装置の製造を続けても、第二電極のパターニングが設計通りに行われることを確認した。

## 【0046】実施例5

実施例2と同様に、第二電極のパターニングに20回用いたシャドーマスクを有機アルカリ洗浄液(フルウチ化学(株)製、"セミコクリーン56")に浸漬した。溶液はゆっくり撹拌した。10分間処理した後、水洗して乾燥させた。堆積していたアルミニウムはほぼ完全に除

去され、シャドーマスクのマスク部分の変形などの損傷はなく、この洗浄済みシャドーマスクを用いて、さらに有機電界発光装置の製造を続けても、第二電極のパターニングが設計通りに行われることを確認した。

#### [0047]

【発明の効果】発光層および第二電極のパターニングに 多数回使用したシャドーマスクにはそれぞれの材料の準 積物が蓄積して、開口部の変形やマスク部分の厚みの変 化に伴う蒸着量の変動を生じて、発光層形状の変化や等 二電極の抵抗値の変動などディスプレイの表示品質に関 わる支障を生起させる。発光層材料または第二電極用材 料の堆積物が蓄積したシャドーマスクに本発明の部分を 用いた洗浄方法を適用することで、精細なマスク部分を 有するシャドーマスクに変形などの損傷を与えることな く設計通りのパターニングが可能なシャドーマスクを再 生することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】発光層パターニング用シャドーマスクの一例を 示す平面図。

【図2】第二電極パターニング用シャドーマスクの一例 を示す平面図。

【図3】図2のXX'断面図。

## 【符号の説明】

- 31 マスク部分
- 32 ストライプ状開口部
- 33 補強線
- 34 フレーム
- 35 マスク部分の一方の面
- 36 隙間







